

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-319044

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

A61L 2/16  
// A23L 3/3454  
A23L 3/3535

(21)Application number : 10-153847

(71)Applicant : LINTEC CORP  
KAREKKUSU:KK

(22)Date of filing : 19.05.1998

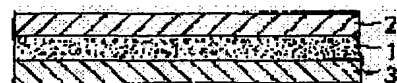
(72)Inventor : KATO KAZUYA  
MIZUKAMI YUICHI  
TAKADA ASAMI

## (54) SLOW RELEASE BODY OF VOLATILE CHEMICAL AND METHOD FOR RELEASING VOLATILE CHEMICAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a slow release body of a volatile chemical which can highly efficiently releases the volatile chemical such as isocyanates under highly humid condition being suitable for breeding of bacteria and mildews and a method for releasing the volatile chemicals.

**SOLUTION:** A volatile chemical layer 1 wherein a volatile chemical such as an isocyanate is held by impregnating a pressure-sensitive adhesive with the volatile chemical is laminated with a slow release layer 2 comprising a hydrophilic polymer such as polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose, ethylene-vinyl alcohol copolymers, vinyl acetate-vinyl alcohol copolymers, hydroxypropylcellulose and celophane.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319044

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

A 6 1 L 2/16

A 6 1 L 2/16

Z

// A 2 3 L 3/3454

A 2 3 L 3/3454

3/3535

3/3535

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-153847

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月19日

(71) 出願人 000102980

リンテック株式会社

東京都板橋区本町23番23号

(71) 出願人 596178338

株式会社カレックス

大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号

(72) 発明者 加藤 一也

東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

(72) 発明者 水上 勇一

大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号  
株式会社カレックス内

(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼ (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 揮発性薬剤の徐放体及び揮発性薬剤の放出方法

(57) 【要約】

【課題】 細菌やカビの繁殖に好適な高湿度条件下で高効率にイソチオシアン酸エステルのような揮発性薬剤を放出することができる揮発性薬剤の徐放体及び揮発性薬剤の放出方法を提供する。

【解決手段】 粘着剤にイソチオシアン酸エステル等の揮発性薬剤を含浸保持させた揮発性薬剤層1にポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、エチレン・ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシプロピルセルロース、セロファン等の親水性高分子からなる徐放膜2を積層した揮発性薬剤の徐放体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 揮発性薬剤層に親水性高分子からなる徐放膜を積層したことを特徴とする揮発性薬剤の徐放体。

【請求項2】 前記親水性高分子は、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、エチレン・ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシプロピルセルロース、セロファン of の何れかであることを特徴とする請求項1記載の揮発性薬剤の徐放体。

【請求項3】 前記揮発性薬剤は、イソチオシアン酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の揮発性薬剤の徐放体。

【請求項4】 前記揮発性薬剤層は、粘着剤に揮発性薬剤を含浸保持させたものであることを特徴とする請求項1記載の揮発性薬剤の徐放体。

【請求項5】 前記揮発性薬剤層に剥離シートを添着したことを特徴とする請求項4記載の揮発性薬剤の徐放体。

【請求項6】 前記揮発性薬剤層の両面に前記徐放膜を設けたことを特徴とする請求項1又は4記載の揮発性薬剤の徐放体。

【請求項7】 前記揮発性薬剤層の一面に前記徐放膜を設けるとともにその他面にガスバリアー層を設けたことを特徴とする請求項1又は4記載の揮発性薬剤の徐放体。

【請求項8】 揮発性薬剤層に親水性高分子からなる徐放膜を積層し、該徐放膜を介して揮発性薬剤を放出させることを特徴とする揮発性薬剤の放出方法。

【請求項9】 前記揮発性薬剤は、イソチオシアン酸エステルであることを特徴とする請求項8記載の揮発性薬剤の放出方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、食品や皮革製品など、細菌やカビの繁殖がその製品価値を著しく低下させる分野の抗菌、防カビに用いて好適な揮発性薬剤の徐放体及び揮発性薬剤の放出方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、例えば、イソチオシアン酸エステルが高い抗菌、防カビ効果を示すことは様々な文献などに報じられ、知られている。このイソチオシアン酸エステルは揮発性を有する有機系の低分子量物質であり、また、目や鼻に対して非常に強い刺激を有している。そのため、その抗菌、防カビ効果を工業的に利用しようとする試みが、特開平5-132418号公報、特開平6-212136号公報、特開平6-211276号公報、特開平7-24048号公報などに示されているように、種々なされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来、

細菌やカビの繁殖に好適な高湿度条件下で高効率にイソチオシアン酸エステルのような揮発性薬剤を放出するものは存在しなかった。従来のこの種の徐放性薬剤は、定圧条件下においてその有効成分の放出速度が有効成分の濃度勾配と温度に依存するものである。即ち、従来の徐放性薬剤の有効成分の放出は、製剤を包材から取り出した時点から始まり、使用されるタイミングや条件とは無関係に継続されるいわば垂れ流し状態のものである。そのため、食品などの包装時点において、製剤を取り出すようなタイミングを合わせる必要があった。また、有効成分が製剤の製造・加工時（以下「ハンドリング時」ともいう）に放出され、成分ロスとなっていた。更に詳しくは、イソチオシアン酸エステルに代表される揮発性薬剤を放出する製剤の放出膜として徐放性を付与するため、ポリエチレンやポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等からなる放出制御シートが使われてきた。しかし、これら製剤の徐放速度は前記の通り、温度と気圧に依存するもので、細菌やカビの繁殖に大きく関与する湿度には依存しないものである。そのため、前記のような問題が生じていた。本発明では、これらの問題を解決することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 ポリビニルアルコールに代表される親水性高分子からなるフィルムは、乾燥状態では高いガスバリアー性を示すが、高湿度下ではそのバリアー性は極端に低下する。この湿度に依存するバリアー特性がガスのみに対する特性ではなく、種々の低分子量有機物からなる揮発性薬剤にも通じる特性であることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明の揮発性薬剤の徐放体は、前記課題を解決するべく、請求項1記載の通り、揮発性薬剤層に親水性高分子からなる徐放膜を積層したことを特徴とする。また、請求項2記載の揮発性薬剤の徐放体は、請求項1記載の揮発性薬剤の徐放体において、前記親水性高分子は、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、エチレン・ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシプロピルセルロース、セロファン of の何れかであることを特徴とする。また、請求項3記載の揮発性薬剤の徐放体は、前記請求項1記載の揮発性薬剤の徐放体において、前記揮発性薬剤は、イソチオシアン酸エステルであることを特徴とする。また、請求項4記載の揮発性薬剤の徐放体は、前記請求項1記載の揮発性薬剤の徐放体において、前記揮発性薬剤層は、粘着剤に揮発性薬剤を含浸保持させたものであることを特徴とする。また、請求項5記載の揮発性薬剤の徐放体は、前記請求項4記載の揮発性薬剤の徐放体において、前記揮発性薬剤層に剥離シートを添着したことを特徴とする。また、請求項6記載の揮発性薬剤の徐放体は、前記請求項1又は4記載の揮発性薬剤の徐放体において、前記揮発性薬剤層の両面に前記徐放膜を設けたことを特徴とする。ま

た、請求項7記載の揮発性薬剤の徐放体は、前記請求項1又は4記載の揮発性薬剤の徐放体において、前記揮発性薬剤層の一面に前記徐放膜を設けるとともにその他面にガスバリアー層を設けたことを特徴とする。また、本発明の揮発性薬剤の放出方法は、請求項8記載の通り、揮発性薬剤層に親水性高分子からなる徐放膜を積層し、該徐放膜を介して揮発性薬剤を放出させることを特徴とする。また、請求項9記載の揮発性薬剤の放出方法は、請求項8記載の揮発性薬剤の放出方法において、前記揮発性薬剤は、イソチオシアン酸エステルであることを特徴とする。

【0005】揮発性薬剤を徐放化させるための製剤の徐放膜をポリビニルアルコール等の親水性高分子からなるフィルムとすることで、ハンドリング時の有効成分のロスが極めて少なく、かつ、細菌やカビの繁殖に好適な高湿度下という条件では素早く抗菌成分を放出し、効率よく抗菌効果を発揮させることが可能な揮発性薬剤の徐放体の製造が可能となる。また、ハンドリング時の有効成分ロスが極めて少ないことから、製剤適用のタイミングがパッケージングの時点のみから、ケース等の製造後まで広がり、作業性を大幅に向上することが可能となる。

【0006】

【発明の実施の形態】前記揮発性薬剤としては、イソチオシアン酸アリル等のイソチオシアン酸エステルを始め、カラシやワサビの抽出物、1, 8-シネオール、シナモン、ガーリック等の天然精油やそれらの合成油、エタノール、プロピレングリコール等、使用目的に応じて任意に使用でき、その種類は特に限定されるものではない。また、揮発性薬剤層は、上記揮発性薬剤を保持するものであれば、合成樹脂、紙、不織布、布等、特に制限なく使用できるが、合成樹脂からなる粘着剤に揮発性薬剤を含浸保持させたものが好ましく用いられる。また、揮発性薬剤の保持量も使用目的に応じて、適量が保持されるものであるが、含浸保持する粘着剤等の保持材の重量の0.01~1.0倍程度の保持量が一般的である。

【0007】前記揮発性薬剤を含浸保持する粘着剤は、含浸保持させる揮発性薬剤の種類に応じてアクリル系、ゴム系、ビニル系の各種粘着剤が使用でき、特に、揮発性薬剤としてイソチオシアン酸エステルを使用する場合は、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類の一種または二種以上を重合したアクリル系粘着剤の使用が好ましい。

【0008】前記徐放膜としては、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、エチレン・ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシプロピルセルロース、セロファン等の親水性高分子フィルムが使用できるわけであるが、特にPVAやセロファンの使用が好ましい。

【0009】前記揮発性薬剤層に前記粘着剤層を用いた場合、図1に示すように、粘着剤と揮発性薬剤からなる揮発性薬剤層1の表面に前記徐放膜2を積層するとともに、裏面に剥離シート3を添着する構成としたり、図2に示すように、粘着剤と揮発性薬剤からなる揮発性薬剤層1の表裏両面に前記徐放膜2、2を積層する構成としたり、或いは、図3に示すように、粘着剤と揮発性薬剤からなる揮発性薬剤層1の表面に前記徐放膜2を積層するとともに、裏面にガスバリアー層4を積層する構成とすることができる。剥離シート3としては、各種プラスチックフィルム、紙、合成紙、金属箔等からなるシートの少なくとも片面に、シリコン等の剥離剤を塗布形成したものが使用される。図1の徐放体の場合、揮発性薬剤層1と徐放膜2の部分を粘着シートや粘着ラベルとして、被着体に貼着使用することができ、剥離シート3は、使用前まで揮発性薬剤層1中の揮発性薬剤の放出を防ぐ意味から、上記した各シートの中でも、ガスバリアー性のある基材を用いるのが好ましい。そのような基材として、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミド、ビニリデンフィルム、アクリロニトリルフィルム、金属箔等やそれらの組み合わせたシート等が用いられる。図2の徐放体の場合、図1や後述する図3の徐放体に比べ、両側から、揮発性薬剤を徐放させることができる。図3の徐放体の場合、ガスバリアー層としては、剥離シート3の説明で述べたガスバリアー性のある基材を用いることができる。

【0010】

【実施例】以下、具体的実施例と比較例に基づき本発明揮発性薬剤の徐放体及び揮発性薬剤の放出方法につき説明する。

(実施例1) ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ25 $\mu$ m)にアクリル酸2-エチルヘキシル97重量%及びアクリル酸3重量%からなる共重合体アクリル系粘着剤を塗布乾燥し、30g/m<sup>2</sup>の粘着剤層を形成した。この粘着剤層にイソチオシアン酸アリルを3.0g/m<sup>2</sup>及び5.0g/m<sup>2</sup>含浸保持させ、揮発性薬剤層を作成し、その表面にPVAフィルム(アイセロ化学株式会社製「ビニロンNS40」(厚さ40 $\mu$ m))をイソチオシアン酸アリル徐放膜として積層した抗菌性シート状徐放体を作成した。この抗菌性シート状徐放体におけるイソチオシアン酸アリルの放出挙動の湿度依存性をその残存率から確認したところ、下記表1の通りとなった。尚、試験は、温度及び湿度を設定した雰囲気中に上記抗菌性シート状徐放体を6時間放置した後、イソチオシアン酸アリルの残存率を測定した。数値は残存率(%)である。

【0011】

【表1】

10

20

30

40

5			6
条 件	3. 0 g / m <sup>2</sup> 含有品	5. 0 g / m <sup>2</sup> 含有品	
4 0℃ D r y	9 2. 1	9 4. 1	
4 0℃ 9 5 % R H	0. 0	0. 0	

【0012】表1から明らかな通り、前記徐放膜には極めて大きな湿度依存性があることが確認された。

\* 果を評価したところ、下記表2に示す結果となった。

【0014】

【0013】次に、同徐放体を25℃、60%RH常圧の条件下、12時間放置した後、大腸菌に対する抗菌効\*10

【表2】

	無処理 (コントロール)	3.0g/m <sup>2</sup> 含有品	5.0g/m <sup>2</sup> 含有品
18時間後	+	-	-
24時間後	+	-	-

+ : コロニー発生あり - : コロニー発生なし

【0015】この試験は、具体的には次のように行った。即ち、まず、200mlの三角フラスコ中に大腸菌 (*Escherichia coli* JCM1649) 1エーゼをブレインハートインヒュージョンブイヨン中で一晚培養後 (37℃)、滅菌リン酸緩衝液で100万分の1に希釈し、菌液を作成した。次に、予め直径55mmのシャーレに作成しておいたデゾキシコレート培地に菌液0.1mlを塗布し、蓋を外した状態でポリスチレン製弁当容器 (180mm×110mm×40mm) に並べ、各サンプルシート (160×100mm) をシャーレの上に設置し、直ちに施蓋した。この時、同時にサンプルシートを設置しない系 (コントロール) も作成した。30℃ (湿度90%RH以上) 下に放置し、コロニーの発生状況を観察した。表2から明らかな通

※り、低湿度下 (25℃、65%RH) であれば、12時間放置しておいたものでも、高湿度下において、抗菌効果が発揮することが確認された。

20 【0016】 (比較例1) 次に、前記徐放膜に換え、ポリエチレンフィルム (15μm厚) と、無延伸ポリプロピレンフィルム (30μm厚) をイソチオシアン酸アリルの放出膜としたこと以外は実施例1と同様にして抗菌性シート状徐放体を作成し、これら抗菌性シート状徐放体におけるイソチオシアン酸アリルの放出挙動の湿度依存性を実施例1と同様にその残存率から確認したところ、下記表3の通りとなった。尚、数値は残存率 (%) である。

【0017】

【表3】

	条 件	3.0g/m <sup>2</sup> 含有品	5.0g/m <sup>2</sup> 含有品
ポリエチレン15μm	40℃ Dry	0.0	0.0
	40℃ 95%RH	0.0	0.0
無延伸ポリプロピレン30μm	40℃ Dry	0.3	0.7
	40℃ 95%RH	0.3	0.7

【0018】表3から明らかな通り、これら抗菌性シート状徐放体は湿度依存性を有しないことが確認された。

★果を評価したところ、下記表4から明らかな通り、抗菌効果は認められない結果となった。

【0020】

【0019】また、前記と同様にして25℃、60%RH常圧下で12時間放置した後、大腸菌に対する抗菌効★

【表4】

	無処理 (コントロール)	3.0g/m <sup>2</sup> 含有品	5.0g/m <sup>2</sup> 含有品
18時間後	+	+	+
24時間後	+	+	+

+ : コロニー発生あり - : コロニー発生なし

## 【0021】

【発明の効果】前記実施例1と比較例1から明らかなように、PVA等の親水性高分子からなるフィルムを徐放膜とする揮発性薬剤の徐放体は、通常の条件下では有効成分の放出が極めて少なく、高湿度下では放出量は増大することになる。結果として、ハンドリング時の有効成分のロスが極めて少なくなり、徐放体適用のタイミングが広がる。また、同じ抗菌効果を期待するために必要な揮発性薬剤の量を少なくすることができ、コスト削減につながる。細菌やカビの発育要因となる湿度に依存した揮発性薬剤の放出速度が得られるインテリジェントな徐放体及び放出方法の提供が可能となる。

## \* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明揮発性薬剤の徐放体の一実施の形態を模式的に示した断面図

【図2】本発明揮発性薬剤の徐放体の他の実施の形態を模式的に示した断面図

【図3】本発明揮発性薬剤の徐放体の更なる他の実施の形態を模式的に示した断面図

## 【符号の説明】

1 揮発性薬剤層

2 徐放膜

3 剥離シート

4 ガスバリアー層

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高田 麻美

大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号  
株式会社カレックス内